

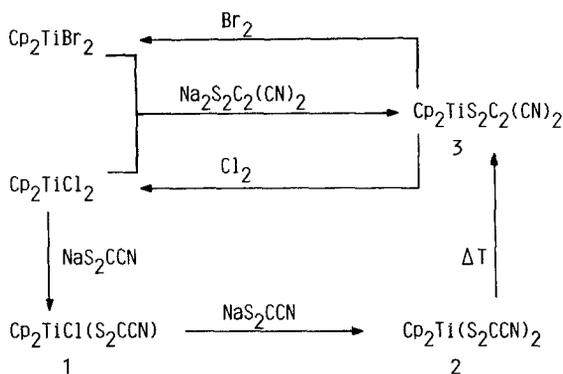
miat-Derivate $Cp_2TiCl(S_2CCN)$ (**1**) und $Cp_2Ti(S_2CCN)_2$ (**2**) und die Ringschlußreaktion von **2** zu **3** durch spontane, intramolekulare Entschwefelung von **2**. Das Reaktionsverhalten von **3** gegenüber Dienen, wie Isopren, und Halogenen wird untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

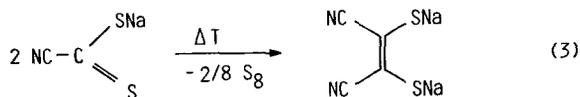
Natriumcyandithioformiat wird nach (2) in 85% Ausbeute jeweils frisch dargestellt [5]:



Die Reaktion von $NCCS_2Na$ mit Titanocen-dichlorid im Verhältnis 1 : 1 bzw. 2 : 1 in Benzol führt unter Substitution eines bzw. beider Chloro-Liganden am Cp_2TiCl_2 zur Ausbildung der neuen, tiefroten Mono- oder Bis(thiolat)-Derivate **1** bzw. **2** (Schema 1).

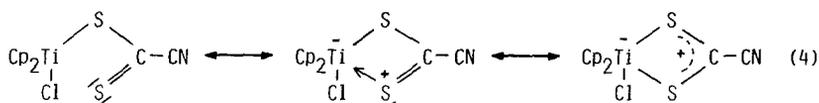


Es ist bekannt, daß $NCCS_2Na$ spontane Entschwefelung nach (3) zeigt [6] und dabei vollständig in das Dinatrium-Salz des *cis*-1,2-Dimercapto-1,2-dicyanethens übergeht:

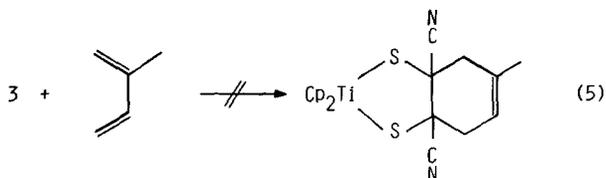


Wir haben nun beobachtet, daß in Lösung auch **2** bei Raumtemperatur langsam, unter Kochen am Rückfluß innerhalb weniger Tage, Schwefel abscheidet, wobei sich die Lösung von tiefrot nach dunkelolivgrün verfärbt. Der Dithiocarboxylat-Ligand in **2** zeigt damit analoges Verhalten wie das freie $NCCS_2Na$ und die intramolekulare Entschwefe-

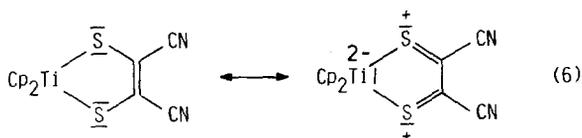
lung von **2** führt direkt unter Ringschlußreaktion zur Ausbildung des Titana-dithia-Metallacyclus **3** (Schema 1). Bei **1** konnten wir eine entsprechende intermolekulare Entschwefelung nicht beobachten, wobei dieser Befund möglicherweise durch Stabilisierung von **1** gemäß (4) durch zusätzliche Koordination des Thiocarbonyl-Schwefels zum Titan unter Erhöhung der Koordinationszahl am Titan auf fünf erklärt werden könnte:



Da *cis*-1,2-Dicyanethen ein gutes Dienophil ist, haben wir **3** mit dem Dien Isopren im Hinblick auf die thermisch erlaubte (2 + 4)-Cycloaddition (5) umgesetzt:



Selbst nach tagelangem Kochen am Rückfluß ist weder eine Reaktion noch Zersetzung zu beobachten, und **3** kann wieder rein isoliert werden. Dieser Befund ist eine weitere Bestätigung der Annahme einer Elektronendelokalisierung im Chelatring von Metallocendithiolaten der IV. Nebengruppe entsprechend einer Endithiolat-Dithio- α -diketon-Mesomerie (6) [2]:



Die Reaktion von **3** mit Halogenen wie Chlor und Brom führt ebenfalls nicht, wie für isolierte Doppelbindungen zu erwarten ist, zu einer Addition, sondern zur Spaltung der Ti—S-Bindung unter Rückbildung des entsprechenden Titanocen-dihalogenids (Schema 1).

Die Identität der Verbindungen **1**—**3** ist durch Analysendaten und Massenspektren (exp. Teil) sowie Infrarot- und Kernresonanzspektren (Tabelle 1) gesichert. Die IR-Spektren von **1**—**3** (Tabelle 1) zeigen neben den Absorptionen des Cp-Liganden im erwarteten Bereich je eine intensive, der CN-Valenzschwingung zuzuordnende Bande. Während **3** im Massenspektrum einen intensiven und **2** nur einen schwachen Mole-

külpeak zeigt, weist **1** als Signal höchsten m/e -Wertes ein dem Fragmention $M^+ - Cl$ zuzuordnendes Signal auf. Wie erwartet, spaltet **2** auch unter den Bedingungen im Massenspektrometer bevorzugt Schwefel ab und geht damit in **3** über (Basis-Peak). Dagegen zeigt **1** ein dem Fragmention $M^+ - 2Cp$ und **3** ein dem Fragmention $M^+ - S_2C_2(CN)_2$ entsprechendes Signal als Basis-Peak. In den 1H -NMR-Spektren (Tabelle 1) weisen **1—3** je ein scharfes, den C_5H_5 -Resonanzen zuzuordnendes Singulett auf, wobei die Cp-Protonen im Chelatkomplex **3** erwartungsgemäß am stärksten und im monosubstituierten Derivat **1** am schwächsten abgeschirmt sind. Obwohl eine Molmassenbestimmung von **3** wie auch das Auftreten des Molekülpeaks im Massenspektrum als Signal höchsten m/e -Wertes auf monomeres Vorliegen von **3** schließen lassen, kann im Tieftemperatur- 1H -NMR-Spektrum von **3** in CD_2Cl_2 bis $-80^\circ C$ weder eine Signalaufspaltung noch ein sich andeutendes Koaleszenzphänomen beobachtet werden. Da die Koaleszenztemperaturen sämtlicher vergleichbarer Dithiolen-Chelate des Titans, $Cp_2Ti(S_2C_2H_2)$, $Cp_2Ti(S_2C_6H_4)$ und $Cp_2Ti(S_2C_6H_3CH_3-4)$ [7] im hier angewendeten Meßbereich liegen und keine signifikante Abhängigkeit vom Dithiolen-Ligandengerüst zeigen, kann bei **3** auf Grund der Temperaturunabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums im untersuchten Bereich eine planare Anordnung des TiS_2C_2 -Chelatringssystems nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 1. IR- und 1H -NMR-Daten der Komplexe **1—3**

	IR (KBr; $\tilde{\nu}$ in cm^{-1})				NMR (CD_2Cl_2 ; δ in ppm) ^a	
	ν_{CH}	ω_{CC}	δ_{CH}	γ_{CH}	ν_{CN}	δ_{Cp}
1	3 105 s	1 442 s	1 018 s	820 vs	2 205 s	6.62 s
2	3 100 s	1 440 s	1 018 s	820 vs	2 200 m	6.59 s
3	3 100 m	1 440 s	1 015 s	830 vs	2 180 s	6.57 s

^a Interner Standard: $\delta(CDHCl_2) = 5.32$ ppm

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Argon-Atmosphäre und unter Verwendung absolutierter, argongesättigter Lösungsmittel und getrockneter Apparaturen durchgeführt. Die Synthese von Cp_2TiCl_2 [8] und $NCCS_2Na$ [5] erfolgte nach Literaturvorschriften. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte mit eingeschmolzenen Proben, die der Infrarotspektren (Perkin-Elmer 457) an KBr-Preßlingen. Die Massenspektren wurden nach der EI-Methode aufgenommen, die angegebenen m/e -Werte entsprechen den Isotopen ^{48}Ti und ^{32}S .

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-chloro-cyandithioformiato-titan(IV) (1)

Zu einer Suspension von 5.51 g (16 mmol) $\text{NCCS}_2\text{Na} \cdot 3 \text{ DMF}$ in 100 ml Benzol wird unter Rühren eine Suspension von 3.98 g (16 mmol) Cp_2TiCl_2 in 25 ml Benzol getropft und 6 h bei 20 °C gerührt. Nach Filtration wird die tiefrote Reaktionslösung im Vak. bei 20 °C auf 25 ml eingengt, mit 200 ml Pentan versetzt, das ausgefallene schwarze Produkt abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und 30 min im Vak. getrocknet. Ausbeute 3.13 g (62%); Zers. ab 85 °C. Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClNS}_2\text{Ti}$: ber. C 45.65, H 3.19; gef. C 45.31, H 3.42. MS (70 eV/65 °C): *m/e* (rel. Int.) 280 (5) $M^+ - \text{Cl}$, 250 (35) $M^+ - \text{Cp}$, 248 (40) $M^+ - \text{Cl-S}$, 213 (78) $M^+ - \text{S}_2\text{CCN}$, 185 (100) $M^+ - 2 \text{ Cp}$, 150 (74) $M^+ - 2 \text{ Cp-Cl}$.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(cyandithioformiato)-titan(IV) (2)

Die Darstellung von **2** verläuft analog der von **1**. 3.98 g (16 mmol) Cp_2TiCl_2 , umgesetzt mit 11.02 g (32 mmol) $\text{NCCS}_2\text{Na} \cdot 3 \text{ DMF}$, liefern **2** als schwarzes Kristallpulver. Ausbeute 2.89 g (54%); Zers. ab 45 °C. Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_4\text{Ti}$: ber. C 43.98, H 2.64; gef. C 43.69, H 2.78. MS (70 eV/180 °C): *m/e* (rel. Int.) 382 (1) M^+ , 356 (2) $M^+ - \text{CN}$, 350 (6) $M^+ - \text{S}$, 318 (100) $M^+ - 2 \text{ S}$ 285 (7), $M^+ - \text{S-Cp}$, 253 (70) $M^+ - 2 \text{ S-Cp}$, 159 (2) $M^{2+} - 2 \text{ S}$.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-maleonitrildithiolato-titan(IV) (3)

2.01 g (6 mmol) **2** werden in 50 ml Chloroform gelöst und 7 d am Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird im Vak. zur Trockne eingengt und der verbleibende Rückstand mehrfach mit 2 ml kaltem Schwefelkohlenstoff aufgerührt, dekantiert und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 0.82 g (43%); Zers. ab 280 °C. Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{Ti}$ (318.28): ber. C 52.83, H 3.17; gef. C 52.71, H 3.42. Molmasse (osmometrisch in Benzol): 327. MS (70 eV/175 °C): *m/e* (rel. Int.) 318 (12) M^+ , 253 (5) $M^+ - \text{Cp}$, 204 (2) Cp_2TiCN^+ , 178 (100) Cp_2Ti^+ , 171 (21) CpTiSCN^+ , 145 (8) CpTiS^+ , 139 (7) CpTiCN^+ , 113 (16) CpTi^+ .

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Köpf H, Grabowski S, Block B (1983) J Organomet Chem 246: 243 und dort zitierte Literatur
- [2] Köpf H (1968) Z Naturforsch 23 b: 1531
- [3] Köpf H, Schmidt M (1965) J Organomet Chem 4: 426
- [4] Coutts RSP, Wailes PC (1974) Aust J Chem 27: 2483
- [5] Bähr G, Schleitzer G (1955) Chem Ber 88: 1771
- [6] Bähr G, Schleitzer G (1957) Chem Ber 90: 438
- [7] Köpf H (1971) Angew Chem 83: 146
- [8] Wilkinson G, Birmingham JM (1954) J Am Chem Soc 76: 4281